ÜBER

DIE EINWIRKUNG

VON

Salpetersäure auf Amarin.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

CONSTANTIN WITT

AUS

ST. PETERSBURG.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0167

Seinen theuern Eltern

IN LIEBE UND DANKBARKEIT GEWIDMET

vom Verfasser.

Seit einer Reihe von Jahren sind im hiesigen Universitätslaboratorium Untersuchungen über eine im Jahre 1844 von Laurent zuerst dargestellte und von ihm Amarin benannte Base ausgeführt worden. Laurent und später Borodine (1856) hatten gefunden, dass bei der Behandlung mit Jodäthyl, neben der Addition von Jodäthyl, noch ausserdem eine Aethylgruppe in das Molecül eintritt unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoffsaurem Amarin nach folgender Gleichung:

$$2C_{21}H_{18}N_2 + 2C_2H_5J = C_{21}H_{17}(C_2H_5)\,N_2.\,C_2H_5J + C_{21}H_{18}\,N_2.\,HJ. —$$

Professor Claus und K. Elbs stellten einige Jahre später Versuche an behufs Erforschung der weiteren Additionsfähigkeit des Amarins und gelangten schliesslich zu dem Resultate, dass mit Einführung zweier Alkylreste die Additionsfähigkeit des Amarins erschöpft ist.

Bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf zweifach alkylirtes Amarin erhielten sie jedoch Verbindungen, die dadurch entstanden waren, dass eine Mittelgruppe gewandert und Wasser in Reaction eingetreten war. Veranschaulichen lässt sich dieser Vorgang durch folgende Gleichungen:

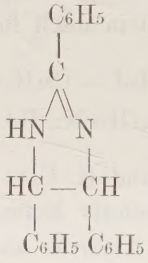
I. $C_{21}H_{16}\,(CH_3)_2\,N_2 + C_7\,H_7\,Cl + H_2O =$
$C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)\,N_2O + CH_3\,Cl.$ und

II. $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + CH_3\,Cl + H_2O =$
$C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O.CH_3Cl.$

Bei diesen Untersuchungen hatte es sich ferner herausgestellt, dass die Additionsverbindungen in ihrem Verhalten wesentlich verschieden sind von den mit ihnen isomeren halogenwasserstoffsauren Salzen der dialkylirten Amarine.

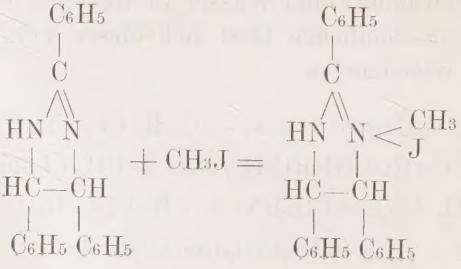
Letztere werden durch Ammoniak sofort zersetzt, lösen sich leicht in Chloroform, ihre Platindoppelsalze haben die Eigenschaft sich in Alcohol leicht zu lösen und kein Crystallwasser zu enthalten, während die entsprechenden Additionsproducte durch Ammoniak keine Veränderung erleiden, in Chloroform äusserst leicht löslich sind und Platindoppelsalze bilden, welche alle Crystallwasser enthalten und sich in Alcohol leicht lösen.

Schreibt man das Amarin folgendermassen:

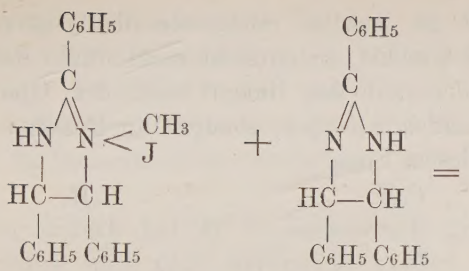


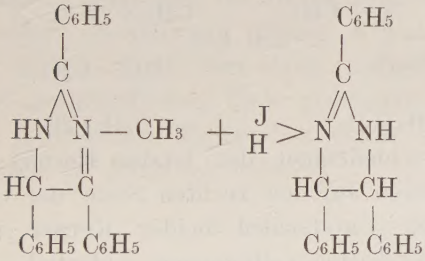
so lassen sich die obengenannten Reactionen, sowie das verschiedene Verhalten der Additionsproducte von den Halogenwasserstoffsauren Salzen, nach Ansicht des Herrn Professor Claus, durch folgende Schemata leicht erklären:

1)



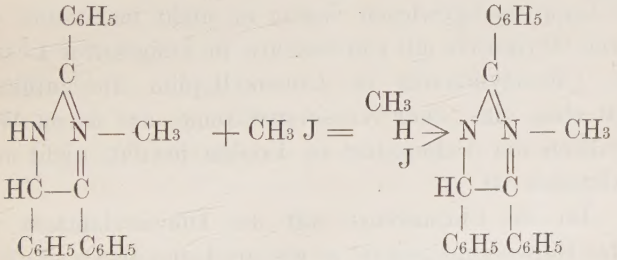
2)



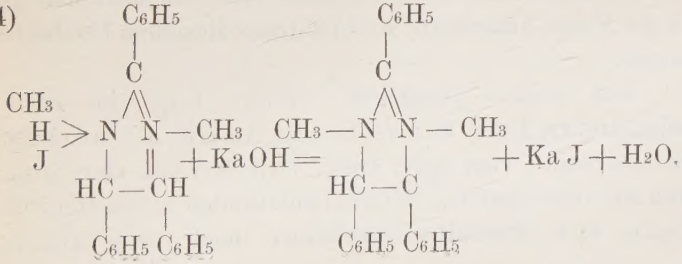


und ferner:

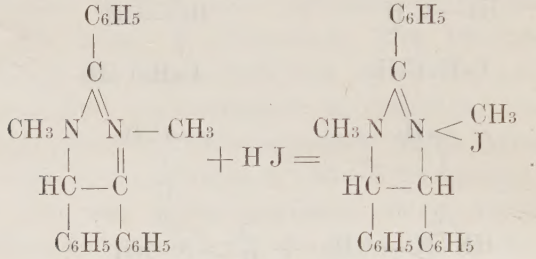
3)



4)



Wird zu dem so erhaltenen dialkylirten Amarin wieder H J addirt, so entsteht nicht durch Rückwärtsbildung der auf der linken Seite der Gleichung 4 veranschaulichte Körper, sondern die Reaction vollzieht sich in diesem Sinne:



Die Verschiedenheit der letzten Formel von der mit ihr isomeren auf der rechten Seite der Gleichung 3 macht den Unterschied beider Körper in ihrem chemischen Verhalten vollkommen erklärlich.

Dass den dialkylirten Amarinen die aufgeführte Formel wirklich zukommt, ist durch die Arbeit von Th. Lupp nachgewiesen, indem er nicht im Stande war durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung das Dibenzylamarin in Dibenzyllophin überzuführen, weil eben eins jener Wasserstoffatome, auf deren Wegoxydiren der Uebergang zu Lophin beruht, nicht mehr vorhanden ist.

Da die Chromsäure auf das Dibenzylamarin gar keine Einwirkung zeigte, so wandte Lupp als Oxydationsmittel Salpetersäure und anstatt des Dibenzylamarins in der Folge Amarin an, weil letzteres dieselben Produkte ergab.

Bei seinen Versuchen erhitzte Lupp im zugeschmolzenen Rohr je zwei Gramm Amarin mit 50 cbcm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 drei bis vier Stunden auf 180—200° C. Hierbei entstanden neben Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure noch zwei andere

schön crystallisirende gelbe Körper, von denen der eine, bei 142° schmelzende, durch Kochen mit Natronlauge mit tiefrother Farbe gelöst und hierbei in drei verschiedene Körper gespalten wird, in 1) Benzoësäure, 2) Paranitrobenzoësäure und 3) in Azobenzoësäure.

Der andere bei 95° C. schmelzende gelbe Körper ist vorläufig noch nicht untersucht worden.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus hatte ich die weitere Ausführung dieser Arbeit übernommen, wurde jedoch durch den Gang meiner Versuche von meinem ursprünglichen Ziele abgelenkt, indem ich auf andere interessante Thatsachen stiess, die meine Zeit vollständig in Anspruch nahmen.

Das zu meinen Untersuchungen erforderliche Amarin stellte ich nach der von Prof. Claus und K. Elbs angegebenen Methode dar, mit der geringen Abweichung, dass ich Benzaldehyd mit dem gleichen Quantum Aether und, statt dem vierfachen, mit dem sechsfachen Volumen concentrirten Ammoniak mischte, wodurch die Ausbeute an Hydrobenzamid sich bedeutend besser stellte. Nach ungefähr vierzehntägigem Stehen in verschlossener Flasche vollzieht sich die Umsetzung des Benzaldehyds mit dem Ammoniak zu Hydrobenzamid. Das Ende der Reaction lässt sich leicht daran erkennen, dass die gleich im Anfange beim Zugiessen des Ammoniaks zu der ätherischen Lösung des Benzaldehyds entstehende Trübung erst mit dem Momente verschwindet, wo das ganze gebildete Hydrobenzamid sich am Boden des Gefässes ausgeschieden hat.

Die Crystalle werden abfiltrirt, gewaschen, gut abgepresst und dann unter dem Exsiccator mehrere Tage getrocknet. Sobald an dem Hydrobenzamid kein Wasser mehr anhaftet, erfolgt, wie Elbs schon angegeben, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Exsiccator die allmählige Umwandlung zu Amarin.

Letzteres wird bequem und schnell erhalten durch Erhitzen des trockenen Hydrobenzamids auf 120—130° C. während drei bis vier Stunden. Hierauf wird die dunkelgelbe zähflüssige Masse mit Alkohol versetzt und durch kalte concentrirte Salzsäure in nicht zu grossem Ueberschuss als salzsaures Salz gefällt: Die abfiltrirten Crystalle werden mit Wasser und hernach mit Aether

gewaschen. Nach meinen Erfahrungen fallen die Crystalle am schönsten ausgebildet und gleich farblos aus, wenn man nach Zusatz der möglichst concentrirten Salzsäure das Flüssigkeitgemisch sich selbst überlässt, und nicht umschüttelt.

Beim Verseifen des salzsauren Salzes mit Natronhydrat erhält man die freie Base als crystallinischen Harzkuchen, der nach mehrmaligem Auswaschen mit siedendem Wasser den richtigen Schmelzpunkt des Amarins — 100° C. zeigt.

Wird die Operation des Auskochens jedoch häufiger wiederholt, so erleidet das Amarin eine Veränderung, indem es in dem siedenden Wasser nicht mehr zu einem gelben Oel schmilzt, sondern sein crystallinisches Aussehen beibehält, wobei auch der Schmelzpunkt sich allmählig erhöht. Da ich Anfangs zu glauben veranlasst war, dass diese Erscheinung durch eine Verunreinigung des Amarins, etwa durch Lophin, bewirkt sei, so wiederholte ich diesen Versuch mit chemisch reinem Amarin, welches ich durch Umcrystallisiren des Harzkuchens aus Aether in schönen farblosen Prismen erhalten hatte. Diese Crystalle schmolzen zunächst in siedendem Wasser mit der grössten Leichtigkeit zu kleinen Oeltröpfchen zusammen, nach mehrstündigem Kochen jedoch veränderte sich die Farbe, die gelben Oeltröpfchen wurden heller, ballten sich zusammen und bildeten eine halbweiche Masse, die die Eigenschaft, an dem Glasstab zu haften, verloren hatte.

Nach dem Erkalten filtrirte ich die crystallinische feste Masse von dem Waschwasser ab, und dampfte letzteres ein, wobei sich erwies, dass sich im Wasser keine Spur von organischer Substanz gelöst hatte.

Die crystallinische Masse ergab nach gehörigem Trocknen im Exsiccator den Schmelzpunkt 107° C.

Ich pulverte diese Masse und behandelte sie wie-

derum mit siedendem Wasser. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation war der Schmelzpunkt successive auf 112, 115, 117, 123 und zuletzt auf 125° C. gestiegen, und dieser letzte Schmelzpunkt änderte sich nicht mehr, als ich die Substanz mehrere Tage hintereinander unausgesetzt in heftig kochendem Wasser behandelte. Das Amarin hatte nach und nach das Aussehen von **feinem gelblichgrauem Sande** erhalten.

Die so veränderte Substanz ist in Aether, Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester und Chloroform sehr leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff fast und in Ligroin vollkommen unlöslich. Aus allen Lösungsmitteln crystallisirt die zuerst bei 125° schmelzende Substanz wieder in den für das Amarin charakteristischen Prismen, und diese haben auch wieder den normalen Schmelzpunkt 100°. Die so erhaltenen bei 100° schmelzenden Crystalle geben bei nachhaltigem Kochen mit Wasser wieder den um 25° höher liegenden Schmelzpunkt.

Meine Annahme, dass die Steigerung des Schmelzpunktes etwa seinen Grund darin hätte, dass das Amarin Crystallwasser aufgenommen hätte, wurde durch die Thatsache widerlegt, dass die bei 110° getrocknete Substanz noch immer den nämlichen hohen Schmelzpunkt zeigte. Auch die Ansicht, dass Wasser möglicherweise in seinen Bestandtheilen sich an das Amarinmolecül angelagert hätte, wurde durch das Ergebniss mehrerer gut übereinstimmender Analysen hinfällig: zwei ausgeführte Verbrennungen ergaben:

I. Angewandte Substanz = 0,3384 gr.

Gefunden: CO_2 = 1,0459 gr. = 84,30 % C.

„ H_2O = 0,1908 gr. = 6,26 % H.

II. Angewandte Substanz = 0,4006 gr.

Gefunden: CO_2 = 1,2391 gr. = 84,45 % C.

„ H_2O = 0,2265 gr. = 6,28 % H.

Die Stickstoffbestimmungen lieferten folgende Resultate:

I. Angewandte Substanz = 0,3092 gr.

Gefunden N = 0,0297 gr. = 9,60 % N.

II. Angewandte Substanz = 0,2560 gr.

Gefunden N = 0,0244 gr. = 9,54 % N.

Stellt man die Formeln zusammen, um die es sich handeln kann, so berechnet sich auf:

$C_{21} H_{18} N_2$	$C_{21} H_{18} N_2 H_2 O$
$C_{21} = 252 = 84{,}56\ \%$	$C_{21} = 252 = 79{,}74\ \%$
$H_{18} = 18 = 6{,}04\ \%$	$H_{20} = 18 = 6{,}33\ \%$
$N_2 = 28 = 9{,}40\ \%$	$N_2 = 28 = 8{,}86\ \%$

Gefunden:

	I.	II.
C =	84,30 %	84,54 %
H =	6,26 %	6,28 %
N =	9,60 %	9,54 %

Alle diese Thatsachen sprechen dafür, dass wir es hier mit einer **allotropen** Modification des Amarins zu thun haben, welche sich eben nur in ihren physikalischen Eigenschaften von dem gewöhnlichen Amarin unterscheidet.

Oxydation von Amarin mit Salpetersäure im offnen Gefäss.

Lupp hatte bei der Behandlung von Amarin mit verdünnter Salpetersäure im Einschmelzrohr zwei schön crystallisirende gelbe Körper erhalten, von denen der eine bei 142, der andere bei 95° C. schmilzt.

Da nun das Arbeiten mit Einschmelzröhren im Explosionsofen äusserst zeitraubend ist und ausserdem, wie ich mich aus dem Ergebnisse von 24, genau nach der Lupp'schen Vorschrift erhitzten, Röhren überzeugt hatte, eine sehr geringe Ausbeute, besonders von dem bei 95° schmelzenden Körper, liefert, so stellte ich eine Reihe von Versuchen an, um zu ergründen, ob nicht einer dieser Körper, oder auch beide einfach durch Erhitzen von Amarin mit Salpetersäure im offenen Gefäss zu erhalten seien.

Zu diesem Zwecke wandte ich stets das bei 100° C. schmelzende Amarin an, veränderte successive die Concentration der Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 bis 1,5 und liess die Zeitdauer der Einwirkung nach und nach von 5 Minuten bis zu 6 Stunden steigen.

I. Versuch:

5 gr. Amarin wurden mit 50 gr. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 so lange erwärmt, bis die ganze Masse zu durchsichtigen gelben Oeltropfen geschmolzen war. Nach dem Erkalten hatten sich letztere am Boden des Gefässes gesammelt, während zugleich die Flüssigkeit durch einen ausgeschiedenen weissen

Körper milchige Färbung angenommen hatte. Durch Schütteln des Kölbchens fiel der weisse Körper crystallinisch aus und bedeckte als Kruste den erstarrten gelben Körper.

II. Versuch.

Bei dem nächsten Versuche wandte ich dieselbe Menge Salpetersäure aber vom spec. Gew. 1,17 an. Die Erscheinungen, die die Reaction beim Erwärmen und beim Abkühlen begleiteten, waren genau dieselben wie bei I.

III. Versuch:

Salpetersäure von der Concentration 1,2 gab dasselbe Resultat, wie die vorhergehenden Versuche.

IV. Versuch:

Die Anwendung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 ergab ebenfalls keinen Unterschied.

Das Reactionsproduct einer jeden Fraction wurde hierauf durch Soda neutralisirt, wodurch noch eine geringe Menge des Gemenges sich ausschied. Am meisten von dem gelben Körper hatte sich bei Anwendung der Säure vom spec. Gew. 1,2 gebildet, wesshalb ich diesen Versuch mit einer grösseren Menge Amarin wiederholte, um die zur Untersuchung nöthige Quantität zu erhalten.

V. Versuch:

20 gr. Amarin löste ich auf dem Wasserbade in 200 gr. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und neutralisirte sodann das Reactionsproduct mit Soda. Der Anfangs hellgelb gefärbte, mit weissen Cryställchen durchsetzte, Körper erlitt schon durch das Auswaschen mit kaltem Wasser eine Veränderung, indem er mehr und mehr erhärtete und gleichzeitig eine tiefgelbe Farbe annahm. Nach mehrtägigem Stehen im Exsic-

cator über Schwefelsäure stellte sich jedoch die ursprüngliche hellgelbe Färbung wieder her.

Einen Theil der gelben Masse versetzte ich mit verdünnter Natronlauge und kochte eine Zeit lang, um etwa vorhandene Säuren als Salze in Lösung zu erhalten. Die Masse zersetzte sich aber bei dieser Operation und wurde dunkelroth, während zugleich ein intensiver aromatischer Geruch die Verflüchtigkeit eines Körpers mit den Wasserdämpfen anzeigte.

Um zu entscheiden, ob die Zersetzung des gelben Körpers durch die Natronlauge, oder durch das siedende Wasser bedingt war, wurde der gelbe Körper in einem mit Kühler und Vorlage verbundenen Kolben mit Wasser vermischt und ein starker Dampfstrom durchgeleitet. Der gelbe Körper schmolz hierbei wie beim Behandeln mit Natronlauge, zu einer rothen, öligen, beim Erkalten erstarrenden Masse.

Der entstandene rothe Körper wurde zunächst mit Aether ausgezogen, in welchem er sich sehr schwer löslich zeigte. Beim Abdunsten schied sich eine geringe Menge eines gelblich gefärbten Körpers aus, welcher aus Eisessig umcrystallisirt hellgelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 227° C. gab.

In Chloroform, Alcohol und Benzol ist der rothe Körper absolut unlöslich. Auch Salzsäure und wässrige Natronlauge bringen ihn weder in Lösung, noch üben sie auf ihn irgend einen wahrnehmbaren Einfluss aus. Leicht löslich erwies sich der rothe Körper in siedendem Eisessig, aus welchem beim Erkalten ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 242° C. ausfiel. Nach mehrmaligem Umcrystallisiren erhielt ich schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 226° C.; Aber aus den Mutterlaugen konnte ich Nichts mehr von diesem bei 226 – 227° schmelzenden Körper isoliren, weil sie sich bei weiterem Abdunsten verharzten.

Wie schon erwähnt, hatte ich den Kolben, in welchem ich den gelben Körper kochte, mit einer Vorlage verbunden gehabt, um die mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz aufzufangen. Als der Kolbeninhalt zu sieden begann, machte sich ein eigenthümlicher aromatischer Geruch bemerkbar und in der Vorlage schieden sich haarfeine farblose Nadeln aus; zugleich setzten sich am Boden des Gefässes farblose Oeltröpfchen ab. Beim Ausschütten mit Aether gingen die ausgeschiedenen Crystalle und auch das Oel in Lösung, aus welcher beim Abdunsten die farblosen Nadeln wieder auscrystallisirten, jedoch in so geringer Quantität, dass nicht einmal eine Schmelzpunktbestimmung möglich war. Beim weiteren verdunsten der Mutterlauge hinterblieb als Rückstand ein farbloses stark lichtbrechendes Oel, welches sich durch den Geruch als Bittermandelöl kennzeichnete.

Bei den nächsten Versuchen vermied ich die Bedingungen der Zersetzung der gelben Substanz, die ich nach dem Verhalten gegen alcoholische Natronlauge, in der sie sich nämlich mit rother Farbe löst, für den von Lupp erhaltenen Körper anzunehmen geneigt war.

VI. Versuch.

Nach dem Lösen von Amarin in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 wurde das Reactionsproduct in kaltes Wasser gegossen. Die abgeschiedene Substanz bestand aus einem weissen und einem gelben crystallinischen Körper, welche beide in Aether vollkommen unlöslich waren. Mit Alcohol behandelt, löste sich der weise Körper schon in der Kälte, der gelbe ganz leicht beim Erwärmen. Auf Zusatz von Aether, oder durch Verdunstenlassen der alcoholischen Lösung erhielt ich einen gelblichen Körper mit dem Schmelz-

punkt 170° C. Nach widerholtem Auflösen in Alcohol und Fällen mit Aether war der Schmelzpunkt auf 165—166° C. herabgesunken. Neben diesem Körper, der sich in der Folge als salpetersaures Amarin erwies, dessen beste Darstellungsweise ich in einem späteren Capitel behandeln werde, fand ich beim Einengen der Mutterlauge ein Gemenge von gelben und röthlichen, bei 340° noch nicht schmelzenden Körpern, die von einander zu trennen mir nicht gelang, weil sie gleich unlöslich in allen Lösungsmitteln waren, siedenden Eisessig ausgenommen, aus welchem sie unverändert beim Erkalten der Lösung sich wieder ausschieden.

VII. Versuch.

Da unter den beim vorigen Versuch eingehaltenen Bedingungen ein grosser Theil des salpetersauren Amarins sich nicht weiter verändert hatte, so erwärmte ich, nach erfolgtem Lösen des Amarins in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, die Flüssigkeit noch eine Stunde, bevor ich sie nach gehöriger Abkühlung mit kaltem Wasser versetzte. Die hierbei ausgeschiedene gelbe Harzmasse war aber durch kein Lösungsmittel (Alcohol, Eisessig und Chloroform) zur Crystallisation zu bringen.

VIII. Versuch.

Die Resultate der Versuche I—VII mussten den Gedanken nahe legen, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 zuerst das salpetersaure Amarinsalz sich bildet, und dass erst in zweiter Linie auf dieses die Oxydationswirkung der verdünnten Säure beginnt. Um methodisch zu Werke gehen zu können, suchte ich daher die Bedingungen zu finden,

unter denen das salpetersaure Salz in grösster Menge sich bildet.

Zu diesem Zwecke wandte ich bei einem neuen Versuche eine concentrirtere Salpetersäure (vom spec. Gew. 1.25) an und liess diese nur bis zur vollständigen Lösung des Amarins einwirken. Nach dem Erkalten fiel auf Zusatz von Wasser ein gelber Körper aus, der sich in siedendem Alcohol leicht lösen liess. Aus der filtrirten Lösung crystallisirte dann:

1) Ein gelblicher Körper, welcher nach zweimaligem Umcrystallisiren aus Alcohol weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 227° C. lieferte;

2) salpetersaures Amarin vom Schmelzpunkt 166° C. und

3) eine Spur eines gelben Körpers, vermengt mit einem rothen.

Eigenthümlicher Weise hatte sich bei der Anwendung der Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 derselbe Körper vom Schmelzpunkt 227° C. gebildet, wie er aus dem, durch Einwirkung von verdünnterer Säure vom spec. Gew. 1,2 entstehenden, gelben Körper beim Kochen mit Wasser erhalten wird. Wenn es richtig ist, den bei 227° C. schmelzenden Körper als directes Zersetzungsprodukt des salpetersauren Amarins anzusehen, so muss dieselbe Verbindung natürlich durch längere Einwirkung der Säure vom spec. Gewicht 1,25 in relativ grösserer Quantität zu erhalten sein: Und diese Vermuthung glaubte ich bei meinem nächsten Versuche in der That bestätigt zu finden.

IX. Versuch.

5 gr. Amarin wurden in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 gelöst und die Lösung noch eine Stunde der Einwirkung der Säure überlassen. Die gelbe

weiche Reactionsmasse wurde nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in Alcohol gelöst; die beim Erkalten der Lösung ausgeschiedenen gelben Chrystalle, deren Schmelzpunkt bei 133° lag, wurden abfiltrirt und versucht, dieselben vermittelst Alcohol noch einmal umzucrystallisiren. Dieses gelang jedoch nicht, weil die erhaltene Verbindung in diesem Lösungsmittel fast unlöslich ist und sich bei anhaltendem Kochen allmählig zersetzt, was sich daran erkennen lässt, dass die Farbe eine immer mehr röthliche wird. Nach zweistündigem Sieden hatte sich ein Theil mit gelber Farbe gelöst, und aus dieser Lösung schied sich nun nach dem Filtriren allmählig beim Erkalten aus:

1) ein Gemenge von gelben Nadeln mit einem nicht crystallinischen Körper: Dieses Gemenge wurde in siedendem Eisessig gelöst; aus der Lösung fiel der bei 226° schmelzende Körper in langen gelblich gefärbten Nadeln aus, während die Mutterlauge kein weiteres Resultat ergab, da sie sich beim Einengen verharzte.

2) Ein gelber in Alcohol wenig, in Eisessig, Benzol und Aether leicht löslicher Körper, welcher sich nach mehrfachem Umcrystallisiren immer wieder als Gemenge von rothen mit gelben Körpern erwies, und

3) ein gelber, in Alcohol ziemlich leicht, in Eisessig sehr leicht löslicher Körper, der bei 278° sich zu zersetzen anfängt, aber selbst bei 350° noch nicht schmilzt. Dieser Körper hat ebenso, wie das aus der zweiten Fraction ausgeschiedene Gemenge, die Eigenschaft, sich in alcoholischer Natronlauge, Ammoniak und Anilin mit blutrother Farbe zu lösen. Ob durch diese Operation eine chemische Veränderung bedingt wird, konnte ich wegen der geringen Menge des mir zu Gebote stehenden Materials nicht mit Sicherheit entscheiden. Nur die beiden Thatsachen, dass die

durch Säuren aus den alcoholischen Lösungen ausgefällten Körper bei der Behandlung mit Natron- oder Kalilauge sich wieder mit rother Farbe lösen, und dass, wenn man einen der erwähnten gelben, in Anilin mit rother Farbe gelösten Körper mit Aether auszieht, das Anilin entfernt wird und der Körper mit seiner ursprünglichen Farbe wieder ausfällt, — sprechen dafür, dass wir es in diesem Falle wahrscheinlich mit einer einfachen Lösungserscheinung zu thun haben.

Der in siedendem Alcohol unlösliche Theil der ursprünglich bei 133° schmelzenden Crystalle wurde nun mit Eisessig gekocht, in dem er sich vollständig auflöst. Beim Erkalten schied sich ein Gemenge von einem amorphen Körper mit den oben erwähnten, bei 226° schmelzenden Nadeln aus, welche letzteren in Folge ihrer grösseren Löslichkeit in Eisessig durch wiederholtes fractionirtes Lösen nach und nach von dem amorphen Körper getrennt werden konnten. Der amorphe Körper war in Benzol, Aceton und in Chloroform sehr leicht löslich, erwies sich aber als untrennbares Gemisch von gelben mit rothen Körpern.

X. Versuch.

Den bei 227° schmelzenden Körper hatte ich bis jetzt nicht in zur Untersuchung genügender Menge erhalten können. Desshalb wiederholte ich genau die vorhergehende Operation mit der zehnfachen Quantität Amarin und Salpetersäure.

Das Resultat war jedoch ein ganz anderes, als ich erwartet hatte.

Aus der Lösung der gelben Reactionsmasse in siedendem Alcohol schieden sich zuerst gelbe Blättchen aus, deren Schmelzpunkt nach dreimaligem Umcry-

stallisiren aus Alcohol von 138° auf 146° stieg, wobei auch die Crystallform sich veränderte, indem zuletzt der Körper in Gestalt feiner gelber Nädelchen auscrystallisirte. Diese Verbindung, welche ganz das Ansehen des von Lupp erhaltenen Körpers darbietet, unterscheidet sich von letzterem wesentlich dadurch, dass sie sich in alcoholischer Natronlauge unter starker Selbsterwärmung mit gelber Farbe löst und dann beim Erkalten als gelbes Natronsalz ausfällt. Dieses ist in Wasser leicht löslich, und giebt mit Silbernitrat einen weissen in Wasser und Alcohol unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag, der sich beim Trocknen an der Luft sehr schnell zersetzt.

Beim weiteren Eindampfen der alcoholischen Lösung der gelben Reactionsmasse erhielt ich ein Gemenge von dunkelgelben mit hellgelben Crystallen, die bei 350° noch nicht zum Schmelzen zu bringen waren. Durch Kochen mit Alcohol erleiden die einzelnen Bestandtheile des Gemenges offenbar Zersetzung, denn nach wiederholtem Umcrystallisiren aus Alcohol und Aether zeigen die ausgeschiedenen Crystalle die verschiedensten Schmelzpunkte von 126° bis zu 180° C. wechselnd.

Trotz dreimaligen Wiederholens dieses Versuches genau in der angegebenen Weise mit 10, 15 und 25 gr. Amarin und der entsprechenden Menge Salpetersäure war ich nicht im Stande, weder von dem bei 227° noch von den bei 146° schmelzenden Körpern die geringste Spur wieder zu erhalten. Ich bekam vielmehr stets gelbe, durch Natronlauge sich verändernde, in Alcohol mehr oder minder gut lösliche Körper, aber von den verschiedensten Schmelzpunkten, so dass ich endlich die Versuche mit der Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25, als zu keinem positiven Resultat führend, aufgeben musste. — Auch die Anwendung der Salpeter-

säure vom spec. Gew. 1,3 brachte mir nicht den Lupp'schen Körper, gab mir dagegen das Mittel, das salpetersaure Amarin nach der meiner Ansicht nach bequemsten, und von der relativ besten Ausbeute begleiteten Methode darzustellen.

Salpetersaures Amarin.

Amarin wird fein gepulvert in einem Kolben mit der 8—10fachen Gewichtsmenge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 auf dem Wasserbade langsam bis zu 65—68° C. erwärmt. Entwickeln sich hierbei rothbraune Dämpfe, so ist das ein Zeichen, dass man die Temperatur zu schnell hat steigen lassen, und dann muss man den Kolben vom Wasserbade entfernen und die Flüssigkeit bis auf ungefähr 50° abkühlen lassen, worauf man erst mit dem Erwärmen fortfahren darf. Die Reaction ist beendet, wenn alles Amarin, welches sich im Anfange der Einwirkung zu Klumpen zusammenballt, in röthliche Oeltropfen verwandelt, als Schicht auf der Salpetersäure oben auf schwimmt. Beim Sinken der Temperatur bis gegen 60° trübt sich die ganze Flüssigkeit und bei weiterem Erkalten scheidet sich die ganze Reactionsmasse als Oel auf dem Boden des Gefässes aus. Zweckmässig stellt man den Kolben in eine Kältemischung und lässt 1—2 Stunden ruhig stehen. Nach Ablauf dieser Zeit ist das Oel zu einem theils gelben, theils weissen festen Körper erstarrt. Man giesst jetzt die gange Reactionsmasse in Eiswasser, rührt um, wodurch sich die Anfangs trübe Flüssigkeit klärt, lässt absitzen und filtrirt. Hat man eine genügend grosse Menge Eiswasser angewandt, so enthält das Filtrat nur noch geringe Spuren von organischer Substanz. Beim Auswaschen des abfiltrirten Körpers

mit Wasser färbt sich die Masse tiefgelb, und muss man diese Operation fortsetzen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt. Nach gehörigem Absaugen und Abpressen lässt man die crystallinische Masse einige Tage über Schwefelsäure im Exsiccator stehen. Der Grad der Trockenheit lässt sich dann daran erkennen, dass die gelbe Substanz allmählig weiss wird. Hierauf wird die Substanz in möglichst wenig siedendem Alcohol gelöst und so lange Aether zugesetzt bis die, Anfangs beim Schütteln immer wieder verschwindende, Trübung bleibt. Durch heftiges Schütteln oder durch Reiben der Gefässwand mit einem Glasstabe wird bewirkt, dass nach kurzer Zeit farblose Nadeln ausfallen. Falls sie noch etwas gelblich gefärbt sind, erreicht man deren Reinigung schon durch 2—3-maliges Ausziehen mit Aether. Schöner ausgebildet, aber nur ausnahmsweise farblos, erhält man das Amarinnitrat durch Umcrystallisiren aus Alcohol, Eisessig oder Aceton.

Um zu constatiren, ob das so erhaltene Präparat, dessen Schmelzpunkt bei 165° C. liegt, wirklich salpetersaures Amarin ist, löste ich eine Probe in Alcohol und versetzte die Lösung mit Ammoniak: Die zuerst entstandene Trübung verschwand beim Umschütteln wieder; auf Zusatz einer genügenden Menge Wasser aber entstand ein weisser Niederschlag, welcher nach erfolgtem Abfiltriren und Trocknen den constanten Schmelzpunkt 100° C. ergab, und sich nach allen seinen Reactionen als Amarin erwies. Das vom Amarin abgesaugte, ammoniakalische Filtrat gab mit Schwefelsäure und Eisenvitriol die bekannte Salpetersäurereaction. Das salpetersaure Salz des Amarins entspricht der Formel $C_{21}H_{18}N_2HNO_3$ und enthält kein Crystallwasser, wie die folgenden Ergebnisse mehrerer ausgeführten Elementaranalysen zeigen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,5168 gr.
Gefunden: CO_2 = 1,3211 gr. = 69,72 % C
„ H_2O = 0,2604 gr. = 5,6 % H.

II.

Angewandte Substanz = 0,4933 gr.
Gefunden: CO_2 = 1,2606 gr. = 69,70 % C
„ H_2O = 0,2529 gr. = 5,7 % H.

Stickstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,1948 gr.
Gefunden N = 0,0232 gr. = 11,9 % N.

II.

Angewandte Substanz = 0,3098 gr.
Gefunden N = 0,0365 gr. = 11,8 % N.

Es berechnen sich auf:

$C_{21} H_{18} N_2 H N O_3$	$C_{21} H_{18} N_2 H N O_3 + H_2 O$
C_{21} = 252 = 69,80	C_{21} = 252 = 66,49 %
H_{19} = 19 = 5,26 %	H_{21} = 21 = 5,54 %
N_3 = 42 = 11,63 %	N_3 = 41 = 11,08 %
O_3 = 48 = 13,29 %	O_4 = 64 = 16,88 %

Gefunden.

	I.	II.
C	= 69,70	69,72 %
H	= 5,6 %	5,7 %
N	= 11,9 %	11,8 %
O	= —	—

Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 auf salpetersaures Amarin.

Da ich beim Suchen nach einer guten Darstellungsmethode des salpetersauren Amarins genügend Gelegenheit hatte, zu constatiren, dass sowohl die Zeitdauer der Einwirkung der Säure, als auch die Temperatur, auf welcher man das Reactionsgemisch hält, die Manigfaltigkeit der sich bildenden Körper bedingt, so nahm ich bei der nächstfolgenden Versuchsreihe stets 5 gr. salpetersaures Amarin, und liess auf dasselbe die zehnfache Menge Salpetersäure während bestimmter Zeiträume einwirken, und steigerte die Temperatur nach und nach, von 75° anfangend, je um 5° bis zum Sieden.

I. Bei 75° während 5 Minuten.

5 gr. salpetersaures Amarin wurden in 50 cbcm. Salpetersäure bei 70° gelöst, und die Lösung dann 5 Minuten lang auf 75° erhalten. Es schied sich beim Erkalten ein gelbes Oel aus, welches nach eintägigem Stehen erstarrte. Zugleich hatten sich aus der Säure weisse Crystalle ausgeschieden. Letztere mechanisch von der compacten gelben Masse abgesondert, mit Wasser und Aether ausgewaschen, erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt bei 165° C. als unzersetztes Salz.

Der gelbe Körper wurde in siedendem Alcohol gelöst und durch Aether dessen grösste Menge als unverändertes salpetersaures Salz wieder ausgefällt. Das Filtrat hiervon wurde eingeengt, und aus dieser so concentrirten Lösung schied sich nach und nach ein hellgelbes Oel aus, welches mit Aether ausgeschüttelt, unverändertes Salz nebst einer Spur von einem gelben Körper ergab.

II. Bei 75° während 10 Minuten.

Die bei 75° zehn Minuten dauernde Einwirkung der Säure gab genau dasselbe Resultat wie I.

III. Bei 75° während 15 Minuten wie I und II.

IV. Bei 75° während 20 Minuten.

Das Reactionsproduct, welches sich beim Auswaschen mit Wasser gelblich gefärbt hatte, wurde in Alcohol gelöst, und durch Aether aus dieser Lösung viel unzersetztes Salz ausgefällt. Nach erfolgtem Verjagen des Aethers schieden sich aus der concentrirten Lösung gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 134° C. in sehr geringer Menge aus.

V. Bei 75° während 25 Minuten.

Beim Erkalten der Lösung fand keine Ausscheidung von Crystallen mehr statt, auch erstarrte das gelbe Oel nicht mehr wie bei den vorhergehenden Versuchen. Beim Umcrystallisiren der gelben Masse aus Alcohol fand ich ausser dem grössten Theile des noch unzersetzten Salzes eine Spur eines Gemenges von gelben mit rothen Cryställchen.

VI. Bei 75° während 30 Minuten wie V.

VII. Bei 75° während 2 Stunden.

Das Reactionsproduct bestand wieder wie bei den früheren Versuchen aus unverändertem Salz, verunreinigt durch ein Gemenge gelber und rother Nadeln.

VIII. Bei 75° während 3 Stunden.

Nachdem aus der alcoholischen Lösung des entstandenen gelben Körpers mit Aether das unzersetzte Salz ausgefällt und der Aether abgedampft war, fiel aus der concentrirten Lösung ein Gemenge von gelben mit rothen Körpern. Diese von einander zu trennen gelang nicht, weil sie aus Aether, Alcohol, Eisessig, Benzol, Chloroform oder Aceton immer wieder als sichtbares Gemenge von verschieden gefärbten Nadeln ausfielen.

IX. Bei 75° während 6 Stunden.

Das Resultat nach sechsstündigem Erwärmen des Salzes auf 75° war dasselbe wie nach dreistündigem, so dass ich, trotz mehrfacher Wiederholung dieses Versuches mit grösseren Materialmengen, nach vielen erfolglosen Bemühungen gezwungen war, die Absicht, die bei der Temperatur von 75° entstehenden Körper von einander zu isoliren, aufzugeben.

Ebenso wenig befriedigend war die viel Zeit raubende Untersuchung der Reactionsproducte durch Einwirkung der Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 auf salpetersaures Amarin bei 80°, 85°, 90° und beim Sieden während der Dauer von 5 Minuten bis zu 6 Stunden. und weil ich dabei weder den von mir gesuchten Körper fand, noch irgend einen anderen Körper zu isoliren im Stande war, werde ich mich darauf beschränken, die Ergebnisse meiner Beobachtungen nur ganz kurz zusammenzufassen.

Bei der Einwirkung der Säure, gleichgültig bei welcher der oben angeführten Temperaturen, entstehen stets weisse, beim Auswaschen mit Wasser sich gelb färbende Substanzen. Diese gelben Körper sind höchst unbeständiger Natur. Ursprünglich sehr leicht in Alcohol löslich, werden sie beim Umcrystallisiren durch diesen, sowie auch durch alle anderen Lösungsmittel zersetzt, was sich dadurch äussert, dass sie allmählig immer unlöslicher werden, sich hierbei dunkler bis ziegelroth färben, und dass gleichzeitig ihre Schmelzbarkeit abnimmt. Die rothen Körper sind selbst bei 350° nicht mehr schmelzbar. Setzt man das Kochen dieser Körper in Alcohol noch weiter fort, um schliesslich zu einem endgültigen Zersetzungsproduct zu gelangen, so verharzt die ganze Masse, die sich nun aus ihren Lösungen immer wieder als Harz abscheidet.

Wenn ich beim Umcrystallisiren des gelben Körpers hin und wieder ziemlich gut ausgebildete, dem Ansehen nach einheitliche Crystalle erhalten hatte, so war der Grund, wie ich annehme, der, dass ich das Kochen mit Alcohol oder einem anderen Lösungsmittel zufällig in dem Momente abgebrochen hatte, wo sich von dem einen oder dem anderen Zersetzungsproduct eine grössere Menge gebildet hatte, aber nie konnte ich deren Reinheit durch ihren durch Umcrystallisiren stets wechselnden Schmelzpunkt constatiren.

Diese enorm leichte Zersetzlichkeit der sich bildenden Körper lässt auch einsehen, warum ich bei Wiederholung eines und desselben Versuches bei möglichster Beobachtung derselben Bedingungen niemals Crystalle mit dem nämlichen Schmelzpunkt erhalten konnte.

Mehr positive Resultate lieferte die Anwendung von rother rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5.

Salpetersaures Dinitroamarin.

Wird Amarin oder dessen salpetersaures Salz mit rother rauchender Salpetersäure übergossen, so findet schon ohne weitere Wärmezufuhr eine Einwirkung statt: Das Salz löst sich nach wenigen Minuten in der Säure, welche bei starker Entwickelung von rothbraunen Dämpfen eine Temperaturerhöhung bis gegen 40° C. zeigt. Wird nach dem Erkaltenlassen die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich sofort ein gelblich gefärbter crystallinischer Niederschlag aus. Mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit siedendem Alcohol behandelt, ging der grösste Theil in Lösung. Der unlösliche Theil wurde abfiltrirt, wiederholt mit Alcohol ausgekocht und der hinterbleibende schneeweisse Rückstand in wenig siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten fielen Crystalle in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 170° C. aus.

Da dieses Verfahren jedoch nur eine sehr geringe Ausbeute liefert, musste ich durch Aenderung der Temperaturhöhe und der Einwirkungsdauer die günstigsten Bildungsbedingungen dieses Körpers festsetzen. Relativ am besten gestaltet sich die Ausbeute nach folgender Darstellungsweise:

Fein gepulvertes salpetersaures Amarin, oder auch die freie Base, wird in einem Kolben mit seinem 10-fachen Gewicht rother rauchender Salpetersäure übergossen und die Mischung unter Umschütteln so schnell

wie möglich auf 55—60° C. gebracht und auf dieser Temperatur 15—20 Minuten gehalten. Hierauf entfernt man den Kolben vom Feuer und lässt ihn soweit sich abkühlen, bis er in eine Kältemischung gestellt werden kann. Nach erlangter möglichst niedriger Temperatur giesst man den Kolbeninhalt langsam und unter fortwährendem Umschütteln in ein mit Wasser gefülltes gleichfalls in einer Kältemischung stehendes Gefäss. Der unter diesen Bedingungen weiss ausfallende Niederschlag wird sodann wie oben angegeben behandelt. Hierbei muss bemerkt werden, dass anhaltendes Kochen des Reactionsproducts mit Alcohol vermieden werden muss, weil der weise Körper, obgleich in Alcohol schwer löslich, dennoch bei langem Sieden sich löst, und das einmal Gelöste aus der Mutterlauge nur sehr schwer durch vielfaches Umcrystallisiren des beim Erkalten ausfallenden Harzes wieder gewonnen werden kann. Andererseits muss das Digeriren des unlöslichen gelben Theiles der Masse mit warmem Alcohol so oft fortgesetzt werden, bis der crystallinische körnige Rückstand vollkommen von dem ihn gelb färbenden Harze befreit ist: So lange letzteres noch der Fall ist, behalten auch die in siedendem Eisessig gelösten und bei dessen Erkalten ausfallenden Crystalle die gelbe Färbung, welche auch bei wiederholtem Umcrystallisiren aus Eisessig sich nicht mehr entfernen lässt.

Lässt man die Einwirkung der Salpetersäure auf das Amarin bei niederer Temperatur, oder bei 55—60°, aber länger als 20 Minuten, oder endlich bei höherer Temperatur vor sich gehen, so erhält man von dem in Alcohol schwer löslichen Körper desto geringere Mengen, je längere Zeit man das Erhitzen fortsetzt.

Nach 2stündigem Erwärmen von Amarin mit der concentrirten Salpetersäure auf 60°, oder 1stündigem

auf 65°, konnte ich von je 5 gr. Ausgangsmaterial keine Spur von dem bei 170° schmelzenden Körper mehr entdecken. Der in Wasser ausgefällte Körper löste sich ganz leicht in Alcohol, aber aus dieser Lösung, und ebenso aus den Mutterlaugen des abgeschiedenen weissen bei 170° schmelzenden Körpers, fällt beim Einengen oder bei freiwilligem Verdunsten eine Harzmasse aus, die in Aether ganz unlöslich, in anderen Lösungsmitteln besonders in Eisessig sehr leicht löslich ist, jedoch bei wiederholtem Umcrystallisiren stets unverändert als gelbe Schmiere sich abscheidet.

Die Verbrennung dieses bei 170° schmelzenden Körpers, welcher, wie aus der Reaction mit Eisenvitriol und Schwefelsäure ersichtlich, ein salpetersaures Salz ist, gab folgende Resultate:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,3014 gr.
Gefunden CO_2 = 0,6123 = 55,40 % C
H_2O = 0,1112 = 3,9 % H.

II.

Angewandte Substanz = 0,2518 gr.
Gefunden CO_2 = 0,5133 = 55,60 % C
H_2O = 0,0903 = 4,0 % H.

Die Stickstoffbestimmungen fielen wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz erst dann einigermassen übereinstimmend aus, als ich die Substanz mit gepulvertem chromsaurem Blei vermengt verbrannte. Die 2 Analysen, die ich auf diese Weise ausführte, ergaben Folgendes:

Stickstoffbestimmungen.

I.

Angewandte Substanz = 0,6877 gr.
Gefunden: N = 0,1018 = 14,80 % N.

II.

Angewandte Substanz = 0,3333 gr.
Gefunden: N = 0,0504 = 15,12 % N.

Diese Analysen stimmen auf die Formel $C_{21}H_{17}N_5O_7$ wie sich aus folgender Zusammenstellung ersehen lässt. Es berechnen sich für:

$C_{21}H_{17}N_5O_7$
$C_{21} = 252 = 55,86\ \%$
$H_{17} = 17 = 3,77\ \%$
$N_5 = 70 = 15,52\ \%$
$O_7 = 112 = 24,83\ \%$.

Gefunden:

	I.	II.
C =	55,40 %	55,60 %
H =	3,9 %	4,0 %
N =	14,80 %	15,12 %

Dass die in das Amarin nach Abzug des Salpetersäuremolecüls neu eingetretenen 2N und 4O nichts anderes als 2 Nitrogruppen sind, dass mithin die neue Verbindung das salpetersaure Salz des Dinitroamarins ist, wird weiter unten durch die nach der Limpricht'schen Methode ausgeführte Titration dieses Körpers mit Zinnchlorür nachgewiesen.

Dinitroamarin.

Man erhält die freie Base durch Uebergiesen des fein gepulverten salpetersauren Salzes mit concentrirtem wässrigem Ammoniak als weisse amorphe Masse. Diese Base ist ausgezeichnet durch sehr geringe Beständigkeit, so dass sie sich schon beim Trocknen im Exsiccator unter Gelbfärbung zersetzt. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alcohol und Eisessig, ist aber aus diesen Lösungen immer nur als gelbe, glasige, amorphe Masse zu erhalten. Bei ungefähr 120° fängt sie an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Wegen der grossen Unbeständigkeit der Base ist es mir trotz vieler Mühe nicht gelungen, bei der Analyse genügende Resultate zu erzielen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,3525 gr.
Gefunden CO_2 = 0,8067 gr. = 62,41 % C
„ H_2O = 0,0133 gr. = 4,20 % H.

II.

Angewandte Substanz = 0,2708 gr.
Gefunden CO_2 = 0,6219 gr. = 62,62 % C
„ H_2O = 0,0105 gr. = 4,32 % H.

Stickstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,1984 gr.
Gefunden N = 0,02458 gr. = 12,39 % N.

II.

Angewandte Substanz = 0,2109 gr.
Gefunden N = 0,02640 gr. = 12,52 % N.

Berechnet auf

$C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2$

$C_{21} = 252 = 64,94\ \%$
$H_{16} = 16 = 4,12\ \%$
$N_4 = 56 = 14,43\ \%$
$O_4 = 64 = 16,49\ \%.$

Gefunden:

I.	II.
C = 62,41	62,62
H = 4,20	4,32
N = 12,39	12,52
O = —	—

Dass das freie Dinitroamarin sich an der Luft oxydirt hatte und dadurch das bedeutende Minus von C und N bei der Analyse bedingt wird, zeigte auch die Titration mit Zinnchlorür.

Salzsaures Dinitroamarin.

Die aus dem salpetersauren Salze durch wässriges Ammoniak frisch gefällte Base wird gut mit Wasser ausgewaschen und in siedendem Alcohol gelöst. Nach dem Zusatz von concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschusse wird die Lösung zur Trockne eingedampft. Die hierdurch entstandene gelblich gefärbte glasige Masse ist in Wasser unlöslich, in Alcohol und Eisessig ausserordentlich leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten des Alcohols scheidet sich am Boden des Gefässes das salzsaure

Salz in warzenförmigen Crystallen aus, welche nach zwei- bis dreimaligem Umcrystallisiren farblos sind. Aus der Lösung in Eisessig erhält man diesen Körper nicht crystallinisch, sondern nur als glasigen Rückstand. Das salzsaure Dinitroamarin bildet sich ebenso leicht, wenn man anstatt der Base deren salpetersaures Salz in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von wenig Alcohol löst, die Lösung eindampft und den erhaltenen Rückstand aus Alcohol umcrystallisirt. Die Crystalle blähen sich bei 95 100° auf und schmelzen unter Zersetzung bei 214° C.

2 Chlorbestimmungen ergaben:

I.

Angewandte Substanz = 0,2913 gr.
Gefunden Ag Cl = 0,097 gr. = 8,25 % Cl.

II.

Angewandte Substanz = 0,3255 gr.
Gefunden Ag Cl = 0,1082 gr. = 8,22 % Cl.

Es berechnen sich für:

$C_{21}H_{16}N_2(NO_2)_2HCl$
Cl = 8,36 %.

Gefunden:

I.	II.
Cl = 8,25 %	8,22 %

Platindoppelsalz des salzsauren Dinitroamarins.

Alcoholische Lösung von Platinchlorid bildet in der Lösung des salzsauren Salzes einen hochgelben

Niederschlag. Dieser ist in Wasser und Alcohol unlöslich und wird durch Kochen mit ihnen nicht verändert. Beim Erhitzen beginnt das Doppelsalz, ohne vorher zu schmelzen, allmählig bei 220° sich zu zersetzen.

Crystallwasserbestimmung.

I.

0,6814 gr. Substanz im lufttrockenen Zustande nehmen durch zweistündiges Erhitzen auf 125°—130° an Gewicht ab

0,0181 gr. = 2,65 % H_2O.

II.

Angewandte Substanz = 0,6971 gr.
Verlust nach anderthalbstündigem Erhitzen auf 125° = 0,0186 gr. = 2,66 % H_2O.

Es berechnen sich auf:

$(C_{21}H_{16}N_2(NO_2)_2\,HCl)_2\,PtCl_4 + H_2O$
$H_2O = 1{,}49\ \%$.
$(C_{21}H_{16}N_2(NO_2)_2\,HCl)_2\,PtCl_4 + 2\,H_2O$
$H_2O = 2{,}92\ \%$.

Gefunden:

I.	II.
2,66 %	2,65 %.

Das Doppelsalz enthält also 2 Molecüle Crystallwasser, die es theilweise schon im Exsiccator abgibt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,3487 gr.
Gefunden CO_2 = 0,5469 = 42,76 % C
„ H_2O = 0,0948 = 3,01 % H.

II.

Angewandte Substanz = 0,3078 gr.

Gefunden CO_2 = 0,4794 = 42,46 % C

„ H_2O = 0,0908 = 3,28 % H.

Stickstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,5771 gr.

Gefunden N = 0,0545 gr. = 9,44 % N.

II.

Angewandte Substanz = 0,4738.

Gefunden N = 0,04396 gr. = 9,28 % N.

Platin- und Chlorbestimmung.

Die Platin- und Chlorbestimmungen vollzog ich nach der Wallach'schen Methode, vermittelst Zersetzung des Doppelsalzes durch alcoholische Natronlauge. Der Gehalt an gebildetem Chlornatrium wird als Chlorsilber und der in Wasser unlösliche und durch scharfes Glühen von der Kohle befreiter Rückstand als metallisches Platin bestimmt.

I.

Angewandte Substanz — 0,6491 gr.

Gefunden Pt = 0,1053 gr. = 16,22 % Pt

„ Ag Cl = 0,4701 gr. = 17,91 % Cl.

II.

Angewandte Snbstanz = 0,6523 gr.

Gefunden Pt = 0,1073 gr. = 16,45 % Pt

„ Ag Cl = 0,4744 gr. = 17,99 % Cl.

Berechnet für:

$(C_{21}\ H_{16}\ N_2\ (NO_2)_2\ H\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$.

$C_{42} = 504 = 42{,}53\ \%$
$H_{34} = 34 = 2{,}87\ \%$
$N_8 = 112 = 9{,}45\ \%$
$Cl_6 = 213 = 17{,}97\ \%$
$Pt = 194 = 16{,}37\ \%$
$O_8 = 128 = 10{,}80\ \%$.

Gefunden:

	I.	II.
C =	42,76 %	42,46 %
H =	3,01 %	3,28 %
N =	9,44 %	9,28 %
Cl =	17,91 %	17,99 %
Pt =	16,23 %	16,45 %
O =	—	—

Titration des salpetersauren Dinitroamarins vermittelst Zinnchlorür.

Zur Bestimmung der Titration wandte ich nach Limprichts Vorschrift bereitete Zinnchlorürlösung und Jodlösung, von der 1 cbcm 0,00125 gr. Jod entsprach, an, ferner jenes Gemenge von Soda und Seignettesalz, mit Hilfe dessen man eine klar alkalisch reagirende Zinnlösung erzielt.

Claus und Glassner[1]), sowie Claus und Röhre[2]), die über Strichnin und Brucin gearbeitet hatten, fanden es für zweckmässig, ihre erhaltenen Nitrokörper erst in Salzsäure zu lösen und dann Zinnchlorür zuzusetzen.

Bei meiner Substanz konnte ich dieses Verfahren nicht einschlagen, weil erstens der Körper in verdünnter Salzsäure gar nicht, in concentrirter sehr schwer löslich ist und zweitens, weil er aus dieser Lösung durch Zusatz von Zinnchlorür sogleich wieder ausfällt. Nach langem Kochen löst sich dann allerdings der Niederschlag im Zinnchlorür, doch giebt das Zurücktitriren mit Jod falsche Resultate, weil die concentrirte Salzsäure im Sieden das Salpetersäurehydrat aus seiner Verbindung heraustreibt und letzteres beim Kochen zum Theil entweicht.

Wurde dagegen das Lösen der Substanz nur in der concentrirten schwach sauren Zinnchlorürlösung

[1]) Berl. Ber. XIV, 773.
[2]) Berl. Ber. XIV, 765.

vorgenommen, so verlief die Reaction mit der gewünschten Genauigkeit.

Ich verfuhr folgendermassen: Eine gewogene Menge Substanz wurde in einem 100 cbcm-Kölbchen mit einem abgemessenen Volumen Zinnchlorürlösung in grossem Ueberschusse versetzt und über freiem Feuer so lange im Sieden erhalten, bis sich Alles gelöst hatte. Diese Operation dauerte, je nach der Menge der angewandten Substanz, 2—3 Stunden. Nach dem Erkalten wurde bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und jeweils in einer bestimmten Anzahl Cubiccentimeter dieser so verdünnten Lösung der Ueberschuss an Zinnchlorür zurücktitrirt. Die Zahlen, die ich bei meinen Bestimmungen erhielt, waren folgende:

I.

Angewandte Substanz = 0,1914 gr. mit 20 cbcm Zinnchlorürlösung, von welcher 1 cbcm 21,1 cbcm Jodlösung entsprach. —

$^1/_{20}$ der Substanz = 0,0957 gr. mit 1 cbcm Zinnchlorür brauchte zum Zurücktitriren

a) 16,7 cbcm Jodlösung
b) 16,5 „ „

Zur Reduction von 5 cbcm waren also verbraucht die 4,6 cbcm Jodlösung entsprechende Zinnchlorürmenge.

1 cbcm der von mir angewandten Jodlösung entspricht 0,00930 gr. Zinnchlorür.

Für die Reduction der ganzen Menge der angewandten Substanz war also verbraucht:

20 . 4,6 . 0,00930 gr. Zinnchlorür,

mithin, weil 1 gr. Zinnchlorür $\frac{32}{3 \,.\, 189}$ gr. Sauerstoff entspricht, waren

$\frac{32}{3 \,.\, 189}$. 0,00930 . 4,6 . gr. Sauerstoff reducirt =

0,04723 gr. = 24,6 % O.

II.

Angewandte Substanz = 0,2332 mit 20 cbcm Zinnchlorür.

Von der auf 100 cbcm gebrachten Lösung verbrauchten 5 cbcm beim Zurücktitriren

a) 5,5 cbcm Jodlösung
b) 5,6 „ „

Diese Menge Jodlösung auf die ganze Menge der angewandten Substanz berechnet, entspricht:

$$\frac{32}{3 \cdot 189} \cdot 0{,}00930 \cdot 20 \cdot 5{,}55 \text{ gr. Sauerstoff} =$$

0,05826 gr. = 24,97 % Sauerstoff.

Der Sauerstoffgehalt beträgt, berechnet auf

$C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2\,HNO_3$

$O_7 = 112 = 24{,}83\ \%$.

Gefunden:

I.	II.
O = 24,6 %	24,97 %.

Titration des Dinitroamarins mit Zinnchlorür.

Die freie Base wurde mit concentrirter Salzsäure und Zinnchlorürlösung bis zum Verschwinden der festen Substanz gekocht, und das dabei nicht in Verwendung gekommene Zinnchlorür zurücktitrirt.

Die Zahlen, die ich bei meinen Bestimmungen erhielt, waren folgende:

1 cbcm Zinnchlorürlösung reducirte 21,1 cbcm Jodlösung:
1 cbcm Jodlösung = 0,00125 J entsprach 0,00930 gr. Zinnchlorürlösung.

I.

Angewandte Substanz = 0,1658 gr. mit 20 cbcm Zinnchlorürlösung.

5 cbcm der auf 100 cbcm gebrachten Lösung erforderten:

a) 18,0 cbcm Jodlösung
b) 17,9 „ „

Die den 3,2 cbcm Jodlösung entsprechende Menge Zinnchlorür, auf die ganze Menge der angewandten Substanz berechnet, war also verbraucht auf die Reduction von

$$\frac{32}{567} \cdot 20 \cdot 3{,}2 \cdot 0{,}0093 \text{ gr. Sauerstoff} =$$
$$0{,}03359 \text{ gr.} = 20{,}25\ \%\ \text{O}.$$

II.

Angewandte Substanz = 0,2071 gr. mit 25 cbcm Zinnchlorürlösung.

4 cbcm der auf 100 cbcm gebrachten Lösung erforderten:

a) 17,85 cbcm Jodlösung
b) 18 „ „

Auf die ganze angewandte Substanz berechnet, ist der reducirte Sauerstoffgehalt =

$$0{,}00930 \cdot 3{,}1 \cdot 25 \cdot \frac{32}{3 \cdot 189}\text{gr.} = 0{,}0407 \text{ gr.} = 19{,}6\ \%\ \text{O}.$$

Es berechnen sich auf:

$$C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2$$
$$O_4 = 64 = 16{,}49\ \%.$$

Gefunden:

I.	II.
20,25 % O	19,6 % O.

Dass der Sauerstoffgehalt der freien Base bei der Titration also um mehrere Procent zu gross gefunden war, lässt sich nur dadurch erklären, dass sie sich an der Luft oxydirt hatte, welchen Umstand ich schon bei der Beschreibung ihrer Darstellung erwähnt habe.

Titration des salzsauren Dinitroamarins mit Zinnchlorür.

Bei Befolgung des oben beschriebenen Verfahrens ergab die Titration dieses Salzes auf ihren Nitrogehalt nahezu quantitativ genaue Resultate.

I.

Angewandte Substanz = 0,1665 gr. mit 20 cbcm Zinnchlorürlösung.

5 cbcm der auf 100 cbcm gebrachten Lösung verbrauchten

a) 18,8 cbcm Jodlösung
b) 18,7 „ „

Zur Reduction des zwanzigsten Theiles der ganzen angewandten Menge waren also erforderlich 2,4 . 0,00930 gr. Zinnchlorür. Auf die ganze angewandte Substanz berechnet entspricht die verbrauchte Zinnchlorürmenge =

$$20 \cdot 2{,}4 \cdot 0{,}00930 \frac{32}{567} \text{ gr. O} = 0{,}02519 \text{ gr.} = 15{,}13\,\% \text{ O}$$

oder

$$= 20 \cdot 2{,}4 \cdot 0{,}0007545 \text{ gr. } NO_2 = 0{,}003622 \text{ gr.} = 21{,}75\,\% \, NO_2.$$

II.

Angewandte Substanz = 0,2238 gr. mit 20 cbcm Zinnchlorürlösung.

10 cbcm der auf 100 cbcm gebrachten Lösung verbrauchten beim Zurücktitriren

a) 35,8 cbcm Jodlösung
b) 35,9 „ „

Auf $^1/_{10}$ der Substanz waren also zur Anwendung gekommen 6,4 . 0,0093 gr. Zinnchlorür. Auf die ganze Menge berechnet, hatte das Zinnchlorür gedient zur Reduction von

$$6{,}4 \cdot 10 \cdot 0{,}0093 \frac{32}{567} \text{ gr. O} = 0{,}0335 \text{ gr.} = 15{,}05\ \%\ \text{O},$$

oder von

$$6{,}4 \cdot 10 \cdot 0{,}0007545 \text{ gr. } NO_2 = 0{,}04828 \text{ gr.} = 21{,}64\ \%\ NO_2$$

Für $C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2$ HCl berechnen sich:

$O_4 = 64 = 15{,}07\ \%$
oder $2\ NO_2 = 92 = 21{,}67\ \%$.

Gefunden:

	I.	II.
O_4 =	15,13 %	15,05 %
oder $2\ NO_2$ =	21,75 %	21,64 %.

Oxydation des salpetersauren Dinitroamarins mit Chromsäure.

Es war von Interesse, zu erfahren, in welcher Stellung die in das Molecül eingetretenen Nitrogruppen sich angelagert hatten: Darüber konnte die Untersuchung der durch Oxydation des Molecüls entstehenden Spaltungsproducte am besten Aufschluss geben.

Zu diesem Zwecke wählte ich als Oxydationsmittel Chromsäure in essigsaurer Lösung und das hierbei eingeschlagene Verfahren war folgendes:

10 gr. des salpetersauren Salzes wurden in 100 cbcm Eisessig gelöst und mit der Lösung von 21 gr. Chromsäure in 200 cbcm Eisessig versetzt. Weder in der Kälte, noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade war irgend eine Einwirkung sichtbar. Beim Erhitzen auf freiem Feuer vollzog sich dagegen eine recht lebhafte Reaction, indem die ganze Flüssigkeit ins Schäumen gerieth. Nachdem die Haupteinwirkung im Verlauf von ungefähr einer Viertelstunde vorüber war, erhielt ich das Flüssigkeitsgemisch noch eine Stunde in heftigem Sieden. Nach dem Erkalten wurde die grün gefärbte Flüssigkeit in $1^1/_2$ Liter kaltes Wasser gegossen, um etwa entstandene, möglicherweise in verdünnter Essigsäure unlösliche Reactionsproducte auszufällen. Es erfolgte jedoch keine Ausscheidung. Hierauf wurde die unzersetzte Chromsäure mit Alcohol reducirt, durch Soda als Chromoxydhydrat niedergeschlagen und filtrirt. Der

Niederschlag wurde noch mehrere Male mit Wasser ausgekocht, und die Filtrate zur Trockne eingedampft. Aether und nachher Alcohol konnten aus dem erhaltenen Rückstand keine organischen Substanzen mehr ausziehen; das ganze Oxydationsproduct hatte sich also theils in der Essigsäure, theils im Wasser gelöst. Die eingedampften gelb gefärbten Filtrate wurden mit Salzsäure versetzt und einige Tage mit Wasserdampf destillirt, wobei sich ein starker Geruch nach Benzoesäure bemerkbar machte. Im Destillat schied sich eine geringe Menge weisser Flocken ab, die sich in Aether leicht löslich erwiesen. Das Destillat wurde desshalb mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen gelblich gefärbten Körper, welcher während der Schmelzpunktbestimmung bei ungefähr 130° fortsublimirte, ohne zu schmelzen. Die ganze Menge wurde jetzt der Sublimation unterworfen, und die dabei erhaltenen fast farblosen kleinen Nädelchen wurden an ihrem Schmelzpunkt 121°, sowie an dem charakteristischen Geruche unzweifelhaft als Benzoësäure erkannt.

Derjenige Theil des Oxydationsproducts, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war, schied sich beim Erkalten der wässrigen Lösung als farblose Crystallblättchen aus. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand, der in Alcohol sehr leicht, in Aether weniger gut löslich war, successive mit Aether und Alcohol ausgezogen. Aus beiden Lösungsmitteln crystallisirten beim Einengen gelbe Blättchen, welche nach mehrmaligem Umcrystallisiren ebenfalls farblos wurden, den Schmelzpunkt bei 230° gaben und dabei sublimirten. Durch Sublimation erhielt ich diesen Körper rein in langen platten glasglänzenden Nadeln, deren Crystallform, sowie Schmelzpunkt bei 240° C. mit Sicherheit auf Paranitrobenzoësäure hinweisen.

Ein ausgeführte Stickstoffbestimmung bestätigte diese Vermuthung.

Stickstoffbestimmung.

Angewandt 0,3625 gr. Substanz.

Gefunden N = 0,0312 gr. = 8,61 %.

Berechnet für

$C_6H_4NO_2COOH$

N = 14 = 8,38 %.

Gefunden:

N = 8,61 %.

Das salpetersaure Dinitroamarin wird also durch die Oxydation glatt in Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure gespaltet. Hiermit ist der Nachweis geliefert, dass die Nitrogruppen sich an zwei verschiedene Benzolkerne und zwar in Parastellung zu dem das Benzaldehyd charakterisirenden, und bei der Oxydation in die Carboxylgruppe übergehenden Kohlenstoffatom angelagert haben.

Reduction des salpetersauren Dinitroamarins mit Zinnchlorür.

10 gr. salpetersaures Dinitroamarin wurden in 200 cbcm stark saurer Zinnchlorürlösung während dreistündigem Sieden gelöst und diese Lösung zum Verjagen der überschüssigen Salzsäure zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt eine gelbliche schmierige Masse, die sich in Wasser, Aether und Alcohol schon in der Kälte löst und beim Verdunsten unverändert als Harz sich ausscheidet. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Beim Filtriren färbte sich das angewandte Faltenfilter und auch die Flüssigkeit gelb und charakterisirte schon durch diese eigenthümliche Reaction die Gegenwart eines Amidokörper's. Durch das noch stark saure Filtrat wurde nach dem Eindampfen und Wiederauflösen in Wasser nochmals Schwefelwasserstoff durchgeleitet und hierdurch der letzte Rest von Zinn entfernt. Als Rückstand beim Eindampfen des Filtrats hinterblieb eine schmutziggraue Masse, die in Wasser vollkommen unlöslich, in verdünnter Salzsäure, Alcohol und Eisessig leicht, in Aether ziemlich leicht löslich war. Aus Alcohol schieden sich kleine weisse Nadeln aus, aber in so geringer Menge, dass nicht einmal eine Schmelzpunktbestimmung möglich war. Der übrige Rest erwies sich als nicht crystalli-

sationsfähig und verschmierte sich sowohl beim Kochen wie auch bei freiwilligem Verdunsten der Lösungen.

Wie es sich später herausstellte, ist die erhaltene graue Masse nicht das erwartete salzsaure Salz des Diamidoamarins, sondern die freie Base, welche nicht crystallisirt, und welche von ihren Verunreinigungen durch Lösungsmittel nicht befreit werden kann.

Ich glaubte jedoch anfangs, die Wahl des Reductionsmittels nicht richtig getroffen zu haben, und wandte als solches in der Folge Zinn und Salzsäure an.

Reduction des salpetersauren Dinitroamarins mit Zinn und Salzsäure.

10 gr. salpetersaures Salz wurden mit granulirtem Zinn bedeckt und rauchende reine Salzsäure darüber geschichtet. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade ging die Reaction vor sich, indem das weisse salpetersaure Salz nach und nach bräunliche Färbung annahm und sich nach vierstündiger Einwirkung vollkommen löste.

Das Eindampfen der Lösung ergab eine schneeweisse Masse, bestehend aus dem Gemenge von Zinnchlorür, Zinnchlorid und dem Zinndoppelsalze. Die Löslichkeit des Zinndoppelsalzes in Wasser, Aether und Alcohol erwies sich als genau dieselbe, wie die des Zinnchlorür, und in Folge dessen musste ich meine Versuche, diesen Körper durch fractionirte Crystallisation zu isoliren, nach einiger Zeit als erfolglos aufgeben.

Durch Zusatz von wässriger Natronlauge zu der Lösung eines Theiles der weissen Masse in Wasser

erzielte ich die freie Base als hellgrauen Niederschlag, der sich in Aether leicht löst. Beim Verdunsten blieb als Rückstand eine schmutzig gelbliche glasige Masse, die aus Alcohol und Eisessig stets unverändert mit allen ihren Verunreinigungen ausfiel.

Den übrigen Theil des Gemenges der Zinnsalze zersetzte ich durch Durchleiten von Schwefelwasserstoff und filtrirte das in Menge ausgeschiedene Schwefelzinn durch Glaswolle, um die Entstehung des durch Berührung des Amidoproducts mit Papier sich bildenden gelben Farbstoff's zu vermeiden. Aus dem wasserhellen Filtrate schied sich nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs ein weisser Körper aus, der abfiltrirt, in Salzsäure sich leicht wieder auflöste.

Ein gebildetes salzsaures Salz der Amidobase musste aber aller Wahrscheinlichkeit nach in Wasser löslich sein, und desshalb lag die sich später als richtig herausstellende Vermuthung nahe, dass diese Ausscheidung nur durch eine Dissociation des salzsauren Salzes, bedingt durch das Kochen in Wasser, hervorgerufen war. Desshalb versetzte ich das Filtrat während des Eindampfens mit soviel concentrirter Salzsäure, dass die Flüssigkeit beständig stark sauer erhalten wurde. Beim Erkalten der ziemlich weit eingeengten Flüssigkeit schied sich das salzsaure Diamidoamarin als gelb gefärbte Crystalle in kleinen Prismen aus. In vollkommener Reinheit erhielt ich das Salz aus der Mutterlauge durch Einengen und weiteres Verdunstenlassen der Salzsäure im Exsiccator über Kalk. Das Salz fiel hierbei als feinkörniger crystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, zwischen Thonplatten getrocknet und mit Aether hernach ausgewaschen, farblos ist. Das salzsaure Diamidoamarin zersetzt sich allmählig bei 270° C., wobei ein Zersetzungsproduct sublimirt, schmilzt aber noch nicht bei

320° C. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und dissocirt beim Erwärmen. In Salzsäure und siedendem Alcohol ist es gut löslich, unlöslich in Aether und merkwürdigerweise auch in Eisessig, in welchem sonst alle übrigen Nitro- und Amidoderivate des Amarin bequem in der Hitze sich lösen.

Die Elementaranalysen, ausgeführt mit der feingepulverten und mit gepulvertem chromsaurem Blei gut gemengten Substanz, ergaben folgende Resultate:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,2315 gr.

Gefunden CO_2 = 0,4866 gr. = 57,32 % C
„ H_2O = 0,1137 gr. = 5,46 % H.

II.

Angewandte Substanz = 0,2913 gr.

Gefunden CO_2 = 0,6131 gr. = 57,41 % C
„ H_2O = 0,1517 gr. = 5,78 % H.

Stickstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,1959 gr.

Gefunden N = 0,02456 gr. = 12,54 % N.

II.

Angewandte Substanz = 0,2243 gr.

Gefunden N = 0,02828 gr. = 12,61 % N.

Chlorbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,2442 gr.

Gefunden Ag Cl = 0,2429 gr. = 24,61 % Cl.

II.

Angewandte Substanz = 0,2243 gr.

Gefunden Ag Cl = 0,2243 gr. = 24,74 % Cl.

Diese Zahlen stimmen auf die Zusammensetzung des salzsauren Diamidoamarins und zwar so, dass die Base sich als dreiwerthig ausweist, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Es berechnen sich für:

$C_{21}H_{16}N_2(NH_2)_2HCl$

$C_{21} = 252 = 69{,}13\ \%$
$H_{21} = 21 = 5{,}76\ \%$
$N_4 = 56 = 15{,}37\ \%$
$Cl = 35{,}5 = 9{,}74\ \%.$

$C_{21}H_{16}N_2(NH_2)_2(HCl)_2$

$C_{21} = 252 = 62{,}84\ \%$
$H_{22} = 22 = 5{,}48\ \%$
$N_4 = 56 = 13{,}96\ \%$
$Cl_2 = 71 = 17{,}70\ \%.$

$C_{21}H_{16}N_2(NH_2)_2(HCl)_3$

$C_{21} = 252 = 57{,}60\ \%$
$H_{23} = 23 = 5{,}26\ \%$
$N_4 = 56 = 12{,}80\ \%$
$Cl_3 = 106{,}5 = 24{,}34\ \%.$

Gefunden :

	I.	II.
C	= 57,32 %	57,41 %
H	= 5,46 %	5,78 %
N	= 12,54 %	12,61 %
Cl	= 24,61 %	24,74 %.

Platindoppelsalz des salzsauren Diamidoamarins.

Während das Platindoppelsalz des salzsauren Dinitroamarins sehr leicht zu erhalten ist, indem es in Alcohol, Aether und Wasser unlöslich ist und sich durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, hatte ich bei der Darstellung des Doppelsalzes vom salzsauren Diamidoamarin mit einigen Schwierigkeiten zu kämpfen, ehe es mir gelang, die richtige Methode zu finden. Der durch Zusatz von Platinchlorid in die wässrige Lösung des salzsauren Salzes entstehende Niederschlag stellt nämlich eine harzige Masse dar, die äusserst leicht in Wasser, Alcohol oder Salzsäure löslich ist. Wird diese Masse auch wiederholt mit Aether ausgewaschen, so wird hierdurch dennoch nicht alle anhaftende Verunreinigung entfernt, und kaum ist der Aether abgedunstet, so verwandelt sich die Masse an der Luft in eine dicke schmutzigrothe Schmiere. Das Resultat war auch dasselbe, als ich den erhaltenen, mit Aether schon mehrmals ausgewaschenen Niederschlag mit einer Aetherschicht bedeckte und den Aether im Exsiccator abdunsten liess, um das Trocknen des Doppelsalzes ohne Luftzutritt zu ermöglichen.

Durch Alcohol verschmiert sich das Doppelsalz sofort.

Folgendes Verfahren ermöglichte es mir endlich, diesen Körper in haltbare und für die Analyse taugliche Form zu bringen.

Das salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und möglichst concentrirtes Platinchlorid in grossem Ueberschusse zugesetzt. Die ausgefallene Harzmasse wird abfiltrirt, mit einer Schicht Aether bedeckt und hierauf ein wenig Wasser zugegossen. Nach längerem Digeriren mit dieser Mischung verwandelt sich das Harz nach und nach in eine festere Masse und bleibt nach dem Abgiessen und mehrfachem Erneuern der Waschflüssigkeit, wenn es vollkommen von der anhaftenden Schmiere befreit ist, als feinvertheiltes amorphes gelbes Pulver zurück. Dieses wird hierauf mit reinem Aether ausgewaschen und zwischen Thonplatten getrocknet. Ist das Platindoppelsalz einmal in absolut reinem und trockenem Zustande erhalten worden, so hat es auch gleichzeitig seine Zersetzlichkeit an der Luft, seine wasseranziehende Eigenschaft und sogar seine Löslichkeit in Wasser überhaupt ganz verloren. Beim Erwärmen im Luftbade fängt es an sich zu zersetzen erst bei einer Temperatur über 250° C.

Bei den nach dem Wallach'schen Verfahren ausgeführten zwei Platin- und Chlorbestimmungen der bei 120° C. getrockneten Substanz erhielt ich folgende Daten:

Platin- und Chlorbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,3679 gr.

Gefunden Pt = 0,1132 gr. = 30,77 % Pt
„ Ag Cl = 0,5077 gr. = 34,15 % Cl.

II.

Angewandte Substanz = 0,5318 gr.

Gefunden Pt = 0,1639 gr. = 30,82 % Pt
„ Ag Cl = 0,7360 gr. = 34,24 % Cl.

Berechnet für

$$2\,(C_{21}H_{16}(NH_2)_2\,N_2 3\,HCl)3\,PtCl_4.$$

$$Pt_3 = 582 = 30{,}90\,\%$$
$$Cl_{18} = 639 = 33{,}93\,\%.$$

Gefunden:

I.	II.
Pt = 30,77 %	Pt = 30,82 %.
Cl = 34,15 %	Cl = 34,24 %.

Diamidoamarin.

Man erlangt die freie Base rein nur durch ihre Fällung aus der wässrigen Lösung des reinen salzsauren Salzes vermittelst Ammoniak. Der mit Wasser gut ausgewaschene und zwischen Thonplatten getrocknete weisse amorphe Körper fängt an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen, bei ungefähr 210° C.

Das Diamidoamarin ist nicht in crystallinische Form zu bringen; es löst sich sehr leicht in Aether und Alcohol, bleibt jedoch beim Verdunsten immer als gelblich grauer glasiger Rückstand zurück.

Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz = 0,2823 gr.

Gefunden N = 0,04898 gr. = 17,35 % N.

Berechnet für:

$$C_{21}H_{16}(NH_2)_2N_2$$
$$N_4 = 56 = 17{,}07\,\%.$$

Gefunden:

N = 17,35 %.

Oxydation von Dinitroamarin mit rother rauchender Salpetersäure.

Bei der Darstellung des salpetersauren Dinitroamarins durch Einwirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,5 auf Amarin bei 55° C. erhielt ich stets neben dem gesuchten Körper eine Harzmasse, welche zum Crystallisiren nicht zu bringen war. Die Entscheidung, ob in dieser Harzmasse vielleicht ein Gemenge von Körpern mit grösserem Gehalt an Nitrogruppen vorhanden war, und ob überhaupt durch rothe rauchende Salpetersäure die Nitrirung der Amarins noch weiter fortgesetzt werden kann, liess sich am besten dadurch treffen, dass die Einwirkung der Säure möglichst lange fortgesetzt wurde, um einheitliche Endproducte zu erzielen.

Zu diesem Zwecke löste ich 20 gr. der Harzmasse in circa 400 gr. rother rauchender Salpetersäure, und erhielt die Lösung über freiem Feuer 5 Stunden lang in lebhaftem Sieden. Nach dieser Zeit hörte die Entwickelung der rothbraunen Dämpfe auf, so dass sich hierdurch das Ende der Reaction zu erkennen gab. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich Crystallblättchen in bedeutender Menge ab, welche abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und einer Sublimation unterworfen, durch die charakteristischen langen platten farblosen Nadeln vom Schmelzpunct 240° C. sich als Paranitrobenzoësäure auswiesen.

Der übrige Theil der in der Salpetersäure noch gelöst gebliebenen Reactionsproducte wurde durch Zusatz von Wasser als weisse Flocken ausgefällt. Durch fractionirtes Lösen dieses Niederschlages in Aether und nachheriges Umcrystallisiren der beim Abdunsten hinterbleibenden Rückstände aus Alcohol erreichte ich die Trennung dieses aus zwei Körpern bestehenden Gemenges, von denen ich den einen durch den characteristischen Geruch beim Kochen mit Wasser als Benzoësäure, und den anderen an der Crystallform und dem intensiv bitteren Geschmack als Paranitrobenzoësäure erkannte. Nach vorgenommener Sublimation zeigten beide Körper auch die richtigen Schmelzpunkte bei 121° resp. 240° C.

Dieser Versuch hatte mir den Beweis geliefert, dass durch die Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5° C. nicht mehr als 2 Nitrogruppen in das Amarin eingeführt werden können, und dass durch verlängerte Einwirkung die Säure in diesem Falle nicht mehr **nitrirend,** sondern **nur oxydirend** wirkt, wobei die Oxydation, wahrscheinlich durch mehrere Uebergangsstufen hindurch, schliesslich eine vollkommene Spaltung des Molecüls zu Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure bewirkt.

Salpetersaures Mononitroamarin.

Wird feingepulvertes Amarin in einem in einer Eismischung stehenden Kolben langsam mit gut abgekühlter rother rauchender Salpetersäure übergossen, so löst es sich allmälig unter bedeutender Wärmeentwickelung in der sich dunkel färbenden Säure auf. Wird das Reactionsprodukt in eiskaltes Wasser gegossen, so erfolgt die Ausscheidung eines weissen crystallinischen Körpers. Dieser wird abfiltrirt und nach gehörigem Auswaschen mit Wasser in siedendem Alcohol gelöst.

Nach einigen Tagen scheidet sich dann aus der Lösung das salpetersaure Mononitroamarin in gelblichen Crystallen ab, welche durch Umcrystallisiren aus Eisessig farblos werden. Aus der alcoholischen Mutterlauge fällt beim Abdunsten eine gelbe in Aether unlösliche, in Alcohol schwer, in Eisessig leicht lösliche Schmiere aus, die aus ihren Lösungen unverändert als Harzmasse sich abscheidet.

In mehreren Versuchen hatte ich die Erfahrung gemacht, dass die Ausbeute an salpetersaurem Mononitroamarin die beste ist, wenn dafür Sorge getragen wird, dass die Temperatur der Reactionsflüssigkeit auf 3—5° C. gehalten wird. Anfangs war es mit ziemlich bedeutendem Zeitaufwande verbunden, diese Verbindung in genügender Menge zu erhalten, weil das Ausscheiden der Crystalle aus der alcoholischen und der hernach anzuwendenden essigsauren Lösung äusserst langsam vor

sich geht; Dazu kommt noch, dass das Lösungsmittel stets frisch ersetzt werden muss, da bei einer gewissen Concentration der Lösung das Nitroamarinsalz als Harz ausfällt. In der Folge fand ich ein Mittel, um das Salz in verhältnissmässig kurzer Zeit, wenn auch nicht in schön ausgebildeten Crystallen zu erhalten. Man löst nämlich die weisse Reactionsmasse in möglichst wenig Eisessig und fügt zu der erkalteten Lösung das gleiche Volumen Alcohol hinzu. Der sich hierdurch allmählig bildende und zugleich schnell verdunstende Essigester bewirkt in wenigen Stunden die Ausscheidung des Salzes in farblosen Crystallkrusten, und erweist sich nebenbei als vorzügliches Lösungsmittel für die nicht crystallisationsfähige Harzmasse. Das salpetersaure Mononitroamarinsalz unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften von den gleichen Salzen des Amarins und des Dinitroamarins dadurch, dass es schon bei 130° C. weich wird und bei 134° C. sich zersetzt, ohne zu schmelzen. Zum Unterschied von dem salpetersauren Salz des Amarins löst es sich schwer in kaltem Alcohol und vom Salz des Dinitroamarins unterscheidet es sich durch seine ziemlich leichte Löslichkeit in diesem Lösungsmittel in der Wärme. In alcoholischem Ammoniak löst es sich mit gelber Farbe zu einer Lösung, aus der Wasser die Fällung der gelblich gefärbten Base bewirkt, welche mit Wasser gekocht sich zu einem rothen Körper zersetzt, während bei gleicher Behandlung des Amarinsalzes die bei 125° C. schmelzende allotrope Modification des Amarins erhalten wird.

Die ausgeführten Elementaranalysen ergaben:

Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmungen.

I.

Angewandte Substanz = 0,4788 gr.

Gefunden CO_2 = 1,0839 gr. = 61,74 % C.
„ H_2O = 0,2003 gr. = 4,65 % H.

II.

Angewandte Substanz = 0,3281 gr.
Gefunden CO_2 = 0,7439 gr. = 61,83% C.
„ H_2O = 0,1427 gr. = 4,83% H.

Stickstoffbestimmung.

I.

Angewandte Substanz = 0,2236 gr.
Gefunden N = 0,03166 gr. = 14,16 % N.

II.

Angewandte Substanz = 0,2018 gr.
Gefunden N = 0,02875 gr. = 14,24% N.

Es berechnen sich für

$C_{21}H_{17}(NO_2)N_2 . HNO_3$
C_{21} = 252 = 62,07 %
H_{18} = 18 = 4,43 %
N_4 = 56 = 13,79 %
O_5 = 80 = 19,70 %.

Gefunden:

I.	II.
C = 61,74 %	61,83 %
H = 4,65 %	4,83 %
N = 14,16 %	14,24 %

Vorstehende Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS ausgeführt worden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1884.

Constantin Witt.